

NONWOVEN FABRIC, ITS PRODUCTION, SEPARATOR FOR BATTERY USING THE NONWOVEN FABRIC AND ALKALINE SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2001089967 (A)

Publication date: 2001-04-03

Inventor(s): NAGAKUBO SHUHEI; INO JUICHI

Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD

Classification:

- international: **H01M2/16; D06M11/00; D06M11/46; D21H15/10; H01M2/16; D06M11/00; D21H15/00; (IPC1-7): D06M11/46; D21H15/10; H01M2/16**

- European:

Application number: JP19990266234 19990920

Priority number(s): JP19990266234 19990920

Abstract of JP 2001089967 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonwoven fabric having hydrophilicity, high liquid retainability and durability, to provide a production method therefor, to obtain a separator using the nonwoven fabric and having high liquid retainability and to obtain an alkaline secondary battery having long life.
SOLUTION: This nonwoven fabric is capable of retaining electrolyte on the surface of a porous layer and in the porous layer by forming the porous layer of particulates on the surface of fiber and so capable of obtaining a separator having high electrolyte retainability. Furthermore, durability of the separator is improved by fixing the porous layer with an adhesive.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89967

(P2001-89967A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
D 0 6 M 11/46		D 2 1 H 15/10	4 L 0 3 1
D 2 1 H 15/10		H 0 1 M 2/16	P 4 L 0 5 5
H 0 1 M 2/16		D 0 6 M 11/12	5 H 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-266234	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
(22) 出願日	平成11年9月20日(1999.9.20)	(72) 発明者	長久保 周平 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(72) 発明者	猪野 壽一 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(74) 代理人	100069084 弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不織布およびその製造方法、ならびにそれを用いた電池セパレータおよびアルカリ二次電池

(57) 【要約】

【課題】 親水性および保液性が高くかつ耐久性を備えた不織布、その製造方法、ならびにその不織布を用いた高い電解液保持性を示すセパレータおよび寿命の長いアルカリ二次電池を提供する。

【解決手段】 繊維の表面に多孔質層を設けることにより、その多孔質層の表面および内部に電解液が保持され、電解液保持性の高いセパレータが得られる。さらに、接着剤を用いて多孔質層を固定することにより、セパレータの耐久性が向上する

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子が集合し接着剤により固定されてなる多孔質層を構成繊維の表面に備える不織布。

【請求項2】 上記接着剤が水溶性接着剤である請求項1に記載の不織布。

【請求項3】 上記接着剤がポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイドまたはケイ酸カリウムを含有する請求項1または2に記載の不織布。

【請求項4】 上記接着剤が0.1～10重量%付着する請求項1～3のいずれか1項に記載の不織布。

【請求項5】 多孔質層を成形した後に接着剤を塗布する不織布の製造方法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項に記載の不織布を用いた電池セパレータ。

【請求項7】 請求項6に記載の電池セパレータを用いたアルカリ二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、微粒子が集合し接着剤により固着されてなる多孔質層を構成繊維の表面に備えることにより、親水性、保液性および耐久性が向上した不織布とその製造方法とに関する。さらには、この不織布からなる電解液保持性に優れた電池セパレータおよびアルカリ二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電池セパレータ（以下、単に「セパレータ」と称する）には、ポリアミド繊維の不織布が主に使用されていた。この不織布は、電解液保持性において優れているが、高温下ではその一部が分解して、電池の自己放電特性を悪化させる問題があった。そこで、近年では、ポリオレフィン系繊維の不織布が、主に用いられるようになってきた。

【0003】このポリオレフィン系繊維の不織布（以下、「ポリオレフィン不織布」と称する）は、耐電解液性に優れており電池の長寿命化には最適であるが、表面が疎水性であるため電解液との親和性が小さい点が問題である。電解液との親和性すなわち電解液保持性は、セパレータの性能を左右する重要な性質である。そこで、ポリオレフィン不織布は、その表面に親水化处理、例えば界面活性剤の付与、コロナ放電もしくはプラズマ放電、親水基のグラフト重合化、化学処理（スルホン化など）などを施される。

【0004】しかし、前記各処理ではポリオレフィン不織布の表面の親水化が不十分で電池性能が低下する、高温下で親水性が著しく低下する、耐久性がない、強度劣化が起こる、高価になるなどの問題点があった。

【0005】そこで、酸化チタンなどの微粒子をセパレータ基材に付着させたもの、その後紫外線を照射して基材に親水性を持たせたもの、セパレータ基材表面にゲル

を結合させたものなどが提案されている。しかしながら、これらには、無機微粒子やゲルが剥離、脱落して電解液の保液性能が低下し、電池特性が低下するといった問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題を解決するために、特開平2-213047号公報には、粒子径が500オングストローム以下の非晶質である酸化チタンまたは水和酸化チタンを、有機結合剤などを用いて、0.1～10重量%付着させたセパレータが記載されている。このセパレータでは、酸化チタンなどの親水性の微粒子とポリビニルアルコール、ラテックス、アクリル樹脂、水またはカルボキシメチルセルロースなどの有機結合剤とを混合し、その懸濁液にセパレータ基材を浸漬させ、または懸濁液をセパレータ基材に塗布して前記微粒子を固定化している。

【0007】特開平2-213047号のセパレータは、微粒子を有機結合剤と混合し懸濁液にするため、セパレータ基材に固定化された微粒子の表面の大部分が有機結合剤で覆われ、さらには微粒子間の間隙もが有機結合剤で埋められる。その結果、微粒子本来の親水性が抑制され、また微粒子間の間隙に電解液が入り込めなくなり、セパレータの電解液保持性が低下する。さらに、充放電によって有機結合剤が分解溶出し、有機結合剤および微粒子が電解液中に浮遊するため、イオン伝導率などの電池特性が低下する。

【0008】また、特開平9-330694号公報には、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂などの有機溶媒に可溶なバインダー樹脂を用いてイオン交換性微粉体を固着させたセパレータが記載されている。しかし、このセパレータは、バインダー樹脂が疎水性であるため、親水性能が損なわれ、電池特性を劣化させる。

【0009】この発明は、このような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、親水性および保液性が高くかつ耐久性を備えた不織布、その製造方法、ならびにその不織布を用いた高い電解液保持性を示すセパレータおよび寿命の長いアルカリ二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明の不織布は、微粒子が集合し接着剤により固定されてなる多孔質層を構成繊維の表面に備えるものである。

【0011】請求項2に記載の発明の不織布は、請求項1に記載の発明において、接着剤が水溶性接着剤であるものである。

【0012】請求項3に記載の発明の不織布は、請求項1または2に記載の発明において、接着剤がポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイドまたはケイ酸カリウムを含有するものであ

る。

【0013】請求項4に記載の発明の不織布は、請求項1～3のいずれか1項に記載の発明において、接着剤が0.1～10重量%付着するものである。

【0014】請求項5に記載の発明の不織布の製造方法は、多孔質層を成形した後に接着剤を塗布するものである。

【0015】請求項6に記載の発明のセパレータは、請求項1～4のいずれか1項に記載の不織布を用いたものである。

【0016】請求項7に記載の発明のアルカリ二次電池は、請求項6に記載のセパレータを用いたものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。

【0018】本発明者らは、セパレータの電解液保持性とガス透過性とを高めるために鋭意研究した結果、セパレータを構成する繊維（以下、単に「繊維」と称する）の表面に電解液を引き付けておく必要があるとの認識に至った。そこで各種実験を行い、繊維の表面に多孔質層を設けることにより、その多孔質層の表面および内部に電解液が保持され、電解液保持性の高いセパレータが得られることを見出した。さらに、接着剤を用いて多孔質層を固定することにより、セパレータの耐久性が向上することを見出した。

【0019】セパレータは、繊維が不規則に配列集積された不織布からなるものである。不織布は、多孔質層を備えた繊維を抄紙法などにより不織布に成形したもの、あるいは繊維を不織布に成形した後に多孔質層を設けたもののどちらでもよい。したがって、以下に「不織布」という場合は、微粒子の多孔質層を備えるものと、多孔質層のない繊維のみからなるものとのどちらも含まれる。

【0020】不織布は、繊維の表面に多孔質層を備えることにより親水性および保液性が高まり、セパレータに用いられた場合には高い電解液保持性を示す。また、その他の使用用途例えばフィルターの場合には、水溶液に対する濡れ性が向上し、汚染物質の吸着性能が高まるなどの特性を発揮する。

【0021】多孔質層とは、微粒子が繊維表面上で重畳的に存在し、その内部に多くの空隙が存在する状態をいう。この空隙の存在により多孔質層の比表面積は大きくなり、これは多孔質層の雰囲気と接触する面積が大きくなることを意味する。したがって、微粒子が親水性の高いものである場合、多孔質層は、その比表面積の大きさと相まって親水性および保液性が極めて高くなる。

【0022】多孔質層を形成する微粒子は、必要とする機能や使用条件により決定され、その種類や形状を特に限定されるものではない。しかし、入手が容易で多孔質層が形成し易いことから無機酸化物が好ましい。不織布

をセパレータとして使用する場合には、親水性および耐アルカリ性が要求されるので、無機酸化物、親水性ポリマーまたはイオン交換樹脂の微粒子が好適である。これらの内、酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの微粒子は、親水性と耐アルカリ性に優れ、入手し易くかつ苛性カリ水溶液などのアルカリ電解液とのなじみが極めてよいので、特に好ましい。これらの微粒子は、それぞれ単独または混合で使用されてもよい。

【0023】微粒子の径は、特に限定されるものではないが、1～100nm、さらには5～50nmであることが好ましい。また、繊維の径が極めて小さい場合には、微粒子も径の小さなものが好ましい。微粒子の径が1nmより小さい場合は、製造コストが高くなり実用性が低下し、また多孔質層が緻密になり過ぎて保液性が不十分になり易い。さらには、懸濁液中における凝集力が強過ぎて、懸濁液の安定性が低下し、均質な多孔質層が得られ難くなる。反対に、微粒子の径が100nmより大きい場合は、微粒子が繊維の表面から剥離し易くなったり、多孔質層の均質性が低下したりして、好ましくない。不織布をセパレータに使用する場合は、微粒子の径が上記範囲から外れると、多孔質層の電解液保持性が低くなる。

【0024】多孔質層の厚さの好ましい範囲は、10nm以上、より好ましくは20nm以上で、かつ繊維の径に比して1/4以下、より好ましくは1/6以下である。多孔質層の厚さは、不織布を圧縮して多孔質層を強制的に一部剥離させ、その剥離部分を走査型電子顕微鏡で観察することで測定できる。多孔質層が10nmより薄い場合、多孔質層内部の空隙量が少なくなり、多孔質としての機能が十分に発揮されなくなる。一方、繊維径の1/4より厚い場合、繊維に屈曲などの外力が加わった際に、微粒子の脱落もしくは多孔質層の剥離が起こり易くなる。不織布をセパレータに使用する場合には、多孔質層の厚さが10nm未満であると、その内部に取り込める電解液の量が少なくなり、電解液保持性が不十分となり易い。

【0025】多孔質層を形成する微粒子は、粒度分布の幅が小さいこと、すなわち粒子径が均一であることが好ましい。粒子径が均一の場合は、微粒子の凝集力が強くなり、外力を受けても微粒子が繊維から剥離し難くなる。粒子径が不均一の場合は、繊維の表面に微粒子が均一に付着せず、多孔質層が形成され難く、さらには微粒子の脱落が多くなる。

【0026】セパレータにおいて、多孔質層における個々の空隙の大きさは重要な意味を持つことが確認された。すなわち、多孔質層における個々の空隙が電極を構成する活物質間の間隙に比べて同等もしくは小さいと、セパレータの保持する電解液が電極に吸収され難くなる。これは、多孔質層の空隙は小さい方が、二次電池の長寿命化に有効であることを意味する。

【0027】多孔質層の付着率は、特に限定されるもの

ではないが、不織布の全重量に対して1～50重量%であることが好ましい。1重量%より小さい場合は、微粒子の付着量が不足し、多孔質層が十分に形成されない。一方、50重量%より大きい場合は、微粒子が繊維間の隙間を埋めてしまい、通気性を低下させるおそれがある。また、不織布をセパレータに使用する場合には、4～50重量%が好ましく、より好ましくは4～30重量%である。4重量%より低いと、電解液保持性が不十分となる。一方、50重量%より高いと、ガス透過性とクッション性が不足し、セパレータと電極板との密着力が小さくなる。また、セパレータと電極板の間に隙間ができ易く、電極板による電解液の吸収が起こり易くなり、電池の寿命が短くなる。

【0028】不織布の比表面積は、 $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好適である。この比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合は、多孔質層が形成され難い。反対に、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合は、繊維径に対して多孔質層が厚過ぎ、多孔質層が繊維間の隙間を埋めてしまう。セパレータでは、この比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、電解液保持性が低くなる。さらに、電解液が電極板に吸収され易くなり、電池の寿命が短くなる。一方 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、過充電時に正極で発生する酸素ガスのガス透過性が悪くなるため、負極での還元反応が起こり難くなり、充放電性能が低くなる。セパレータにおける不織布の比表面積は、 $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが最適である。

【0029】繊維の種類は、その用途により決定されるべきものであり、特に限定されない。不織布をセパレータに使用する場合には、アルカリ性電解液を使用するため、耐アルカリ性に優れるポリアミドもしくはポリオレフィン系の繊維が好ましい。特に、電池への悪影響が少なく、耐酸化性に優れるポリプロピレンもしくはポリエチレンが好適である。

【0030】繊維の径も、その用途により決定されるべきものであり、特に限定されるものではない。不織布をセパレータに使用する場合には、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $30 \mu\text{m}$ より太くなると多孔質層が剥離し易くなり、 $20 \mu\text{m}$ より太くなると不織布の比表面積が小さくなり電解液保持性が不十分となる。一方、 $0.5 \mu\text{m}$ より細い場合は、繊維間の隙間が小さくなり過ぎ、ガス透過性が悪くなる。なお、ガス透過性については、フラジール法(JIS L 1096)にしたがい測定した値で $3 \sim 100 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ s})$ が好ましく、 $5 \sim 60 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ s})$ がより好ましい。

【0031】上述のようにポリオレフィン系繊維は疎水性であり、疎水性繊維をセパレータに使用する場合は、繊維表面を多孔質層の成形前に親水化処理する方が好ましい。この事前の親水化処理により、多孔質層が繊維表面から剥離しても、セパレータは親水性を一定以上に維

持できる。親水化処理には、コロナ放電やスルホン化処理など公知の方法が利用できる。

【0032】繊維または不織布の表面に成形された多孔質層は、微粒子同士が凝集するので、接着剤を用いなくとも容易に剥離、脱落することはない。しかし、不織布が過大な外力を受けた場合は、微粒子の剥離、脱落が発生し、その影響が無視できない。そのため、過酷な環境下で使用される場合は、多孔質層のさらなる強度(剥離、脱落を生じ難いこと)が要求される。多孔質層の強度を向上させるためには、微粒子をより強固に繊維およびそれら同士に固着させる必要があり、それには接着剤を用いることが有効である。

【0033】しかし、接着剤の使い方によっては、接着剤が微粒子の表面を覆い、多孔質層の空隙を塞いでしまう場合もある。この場合は、多孔質層の比表面積が小さくなり、不織布の親水性および保液性が低下することになる。そこで、接着剤の使用方法が重要な問題となる。

【0034】前述の特開平2-213047号公報に記載の発明は、酸化チタン微粒子と接着剤を混合して懸濁液を製造し、この懸濁液に不織布を浸すなどして繊維の表面もしくは繊維間の隙間に微粒子を化学的に結合させるものである。この公報の発明は、懸濁液における接着剤の含有率が微粒子の含有率と同じかそれ以上であるため、微粒子が繊維表面に付着する際に大量の接着剤が微粒子を覆い、多孔質層が形成されず、微粒子の大部分が雰囲気と遮断される。そのため、親水性の高い微粒子を用いたとしても、その親水性が有効に機能しない。さらにこの公報に記載のセパレータでは、充放電によって接着剤が分解溶出し、微粒子が電解液中に浮遊し、電池特性を劣化させてしまう。

【0035】繊維表面に多孔質層を成形するためには、微粒子の懸濁液において接着剤の含有率を低く抑える、または接着剤を全く含有させない必要がある。懸濁液中の接着剤の含有率が十分に低いと、繊維または不織布を懸濁液中に浸漬した場合に、接着剤が微粒子および繊維の一部にだけ付着する。そして、微粒子または繊維に付着した接着剤同士が会合することにより、繊維と微粒子、微粒子と微粒子の接点は接着剤により補強され、微粒子表面の大部分は接着剤に覆われることなく、微粒子本来の親水性が十分に維持される。また、微粒子同士の空隙は確保され、多孔質層の保液性が大きく損なわれることはない。ただし、多孔質層が形成されれば、微粒子表面の大部分が覆われる場合まで排除する趣旨ではない。一方、微粒子の懸濁液中に接着剤を全く含まない場合は、その後別工程により接着剤を塗布する必要がある。この場合の接着剤の塗布方法は、特に限定されるものではなく、多孔質層を備えた繊維または不織布を接着剤溶液槽に浸漬する方法、またはスプレーなどを用いて接着剤溶液を噴霧する方法など公知の方法でよい。中でも、接着剤の付着率の制御が容易で、均一に塗布できる

浸漬法が好ましい。このように多孔質層の成形と接着剤の塗布とを別工程にすることにより、製造管理が容易になり、不織布の品質がより安定する。

【0036】微粒子と接着剤の懸濁液を用いて多孔質層を成形する場合は、微粒子の含有率は0.4～25重量%、接着剤の含有率は0.02～8重量%であることが好ましい。また、多孔質層を備えた繊維または不織布を接着剤溶液に浸漬する場合には、溶液における接着剤の含有率は0.02～10重量%であることが好ましい。10重量%を越えると、多孔質層の空隙の多くが接着剤で塞がれてしまう。

【0037】接着剤の種類は、特に限定されるものではないが、水溶性接着剤からなることが好ましい。水溶性接着剤の具体例として、例えばポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ケイ酸カリウムなどが挙げられる。

【0038】接着剤の付着率は、不織布重量に対して0.1～10重量%が好ましく、さらには0.1～5重量%が好ましい。0.1重量%未満であると接着剤が不十分で、多孔質層の剥離、脱落のおそれが高くなる。また、10重量%を越えると、接着剤の溶解物や分解物が充放電サイクル特性に悪影響を及ぼすようになる。接着剤により繊維表面に固着した多孔質層は、不織布を引っ張り、さらにエアジェットで強力に吹いても、ほとんど剥離、脱落することはない。

【0039】電池の組立工程では、セパレータは巻き付けや圧縮加工などで過大な外力を受ける。このような場合でも、接着剤で固定された多孔質層は、剥離や脱落をほとんど起こさない。接着剤は、多孔質層の剛性を高めるといよりは、多孔質層が柔軟性を持つように微粒子を接着する。したがって、微粒子の相対位置の変移が可能であり、この変移により剥離、脱落が効果的に抑制される。

【0040】多孔質層の成形方法は、特に限定されるものではないが、以下の方法が好ましい。まず、1～100nm径の無機酸化物微粒子の二次凝集粒子を、水、有機溶剤もしくはこれらの相溶液に混入し、二次凝集粒子の粗分散液を製造する。ここで、二次凝集粒子は溶媒に混入される前に粗粉碎されてもよいし、混入後に攪拌器により粗粉碎されてもよいが、溶媒中で粗粉碎される方が粒子径が均一になり易いことからより好ましい。その後、マイクロビーズミルなどの湿式粉碎机を用いて、溶媒中で機械的衝撃を加えることにより、その70%以上が10～800nmになるように微粉碎する。また、その70%以上が10～500nmであることが好適であり、さらには60%以上が10～200nmであることが望ましい。微粉碎後に、粒子径の大きい二次凝集粒子が多いと懸濁液の安定性が低く、多孔質層の形成が困難になり、多孔質層からの微粒子の脱落が多くなる。

【0041】懸濁液の溶媒は、水、有機溶剤あるいは水

と有機溶剤の相溶液であることが好ましい。この相溶液における水の割合や有機溶剤の種類は使用する無機酸化物微粒子や使用する繊維の材質により異なるため限定されるものではないが、繊維および微粒子の双方と親和性があることが必要である。また、これらの溶媒は酸化物微粒子を繊維表面に定着させ、乾燥させ、多孔質層を成形する過程の雰囲気において蒸発しやすい溶媒であることが好ましい。具体的には、アルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液であることが好適である。また、繊維が疎水性である場合は、アルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液であることが好ましく、相溶液の水の割合は0～80重量%が好ましい。アルコールは、エタノール、2-プロパノールなどが好適である。水の割合があまり高くなると、繊維表面における親和性が悪くなり、微粒子を繊維表面に定着させるために、界面活性剤もしくは有機結着剤が必要になり好ましくない。対して、ガラス繊維やポリアミド繊維のような親水性である場合には、水だけでもよいが、乾燥工程などの生産性や多孔質層の形成の容易性から疎水性の時と同様の溶媒であることがより好ましい。

【0042】次に、この懸濁液を繊維の表面に塗布する。塗布方法は、特に限定されるものではなく、噴霧法または浸漬法などが利用できるが、多孔質層の均一性、塗布工程の環境などの点から、浸漬法が好ましい。この懸濁液の微粒子濃度は、多孔質層の必要厚みや不織布の繊維径などに応じて調整されるが、1～200g/Lであることが好ましい。多孔質層の厚さは、懸濁液の塗布回数で調整してもよい。この濃度が1g/Lより低い場合は、1回の塗布で繊維の表面に形成される多孔質層が薄くなり過ぎるので、塗布を何度も繰り返さなければならない。反対に、200g/Lより高い場合は、不織布の繊維径にもよるが、多孔質層の部分的な濃淡が著しくなり多孔質層が均一に形成され難くなる。また、この場合は、微粒子が繊維間の隙間を詰めてしまうこともあり、あまり好ましくない。セパレータに使用する場合には、1～100g/L、さらには1～60g/L程度が好ましい。そして、懸濁液を付着させた不織布を乾燥させて、溶媒を除去し、繊維の表面に微粒子を集合させ、多孔質層を成形する。

【0043】多孔質層を備えた不織布を水溶性接着剤0.02～10重量%の溶液に1秒～5分程度浸漬することにより、接着剤を0.1～10重量%付着させ、多孔質層を補強する。接着剤溶液の溶媒は、極性溶媒であることが好ましく、特に水またはアルコール溶媒であることが好適である。

【0044】なお、アナターゼ型二酸化チタンを含有する多孔質層を備える不織布に、400nm以下の波長の紫外線を照射することにより、不織布の繊維表面を親水化できる。これは、二酸化チタンが光触媒作用を発現し、

繊維表面を改質するからである。

【0045】この不織布をセパレータとして使用した場合、アルカリ二次電池の電解液保持性が大幅に向上し、電解液の枯渇が効果的に防止される。また、内部抵抗の上昇が押さえられ、充放電によるサイクル寿命が長く、高率充放電特性（大電流で充放電した場合の電池容量特性）と高温充放電特性がよくなる。

【0046】特に、微粒子に二酸化チタンまたは酸化ジルコニウムを使用した場合は、高率充放電特性が極めてよくなる。その理由は明確ではないが、次のように考えられる。二酸化チタンと酸化ジルコニウムは無機酸化物であることから、大電流を流すような高負荷がかかる状況においても酸化分解されることがなく、親水性を保つことができる。また、アルカリ電解液中においてこれらの酸化物は、表面（電解液との界面）がマイナスに帯電し、その値も大きい。このため、アルカリ電解液のイオン解離度が大きくなり、その結果イオン伝導度が大きくなるためである。したがって、このアルカリ二次電池は、高温環境下で大電流を必要とする用途、例えば電動工具や電気自動車などに適している。

【0047】

【実施例】以下、実施例および比較例により、この発明をさらに具体的に説明する。ただし、以下の実施例に限定されるものではない。

【0048】まず、不織布の特性に関する評価項目の定義および測定方法を以下に示す。

【0049】（不織布の目付） 1 m^2 当たりの不織布の重量であり、単位は g/m^2 である。なお、任意に 0.1 m^2 サンプリングして、測定値を10倍することにより 1 m^2 に換算した。

【0050】（不織布の厚さ）任意の5箇所をマイクロメーターで測定し、その値を単純平均したものである。なお、単位は μm である。

【0051】（微粒子付着率）不織布に付着する酸化チタンまたは酸化ジルコニウムの重量 w を、セパレータの重量で割った値の百分率である。すなわち、付着率 $=$ （多孔質層重量 w ）／（セパレータ重量） $\times 100$ である。なお、セパレータを任意に 0.1 m^2 サンプリングし測定した。

【0052】（接着剤付着率）多孔質層に付着する接着剤の重量 a を、不織布の重量で割った値の百分率である。すなわち、接着剤付着率 $=$ （接着剤重量 a ）／（不織布重量） $\times 100$ である。なお、不織布を任意に 0.1 m^2 サンプリングし測定した。

【0053】（比表面積） B, E, T 理論に基づく低温ガス吸着法を基本とした BET 比表面積測定装置（QUANTASORB社製：カンタソープ QS-17）を用いて測定した。なお、吸着ガスには、クリプトンガスを使用した。単位は、 m^2/g である。

【0054】（吸収保液率） $70 \times 70\text{ mm}$ のセパレータ

（重量： b_1 ）を30重量%水酸化カリウム（ KOH ）水溶液に3分間浸漬し、2枚重ねの5A汙紙の上にこの不織布を置き、その上から2枚重ねの5A汙紙を置いた。さらに、この上に1kgの加重板を置いて1分間放置し、不織布の重量： b_2 を測定した。不織布に残留する KOH 水溶液重量すなわち $(b_2 - b_1)$ を b_1 で割った値の百分率が吸収保液率である。すなわち、吸収保液率 $=$ （ $b_2 - b_1$ ）／ $b_1 \times 100$ である。この値が高いほど、セパレータの電解液保持性が高く、電極板の膨張収縮によっても電解液が吸収され難いことを示している。

【0055】（多孔質層脱落率）不織布を任意にサンプリングして重量 c_1 を測定する。この不織布を長さ方向に15%引き延ばし、 $0.5\text{ N}/\text{cm}^2$ の高圧エアーを片面3分ずつ両面に噴射して多孔質層を剥離させ、その後重量 c_2 を測定した。このときの重量差すなわち $(c_1 - c_2)$ を多孔質層重量 w で割った値の百分率が脱落率である。すなわち、脱落率 $=$ （ $c_1 - c_2$ ）／ $w \times 100$ である。この値が低いほど、多孔質層が繊維の表面に強固に定着しており、耐久性が高いことを示している。

【0056】（吸液高さ維持率） $20 \times 200\text{ mm}$ の不織布を吊り下げ固定し、その下端を30重量% KOH 水溶液に浸漬し、30分後セパレータ中に染み込んだ KOH 水溶液の液面高さすなわち吸液高さを測定した。上記の多孔質層脱落率の試験前 d_1 および試験後 d_2 において、吸液高さを測定し、多孔質層が脱落した場合に吸液高さを維持できるかの尺度である吸液高さ維持率を算出した。すなわち、吸液高さ維持率 $= d_2 / d_1$ である。この値が高いほど、多孔質層が脱落しても KOH 水溶液の保液率が高い、すなわち電池寿命を延ばすことのできるセパレータであるといえる。

【0057】〔実施例1〕ポリプロピレンが芯部、ポリエチレンが鞘部で構成される $12\text{ }\mu\text{m}$ 径の芯鞘複合繊維を用いて、抄紙法により薄い不織布を成形した。この不織布を数枚重ねて表面温度 120°C のカレンダーロールに通すことにより接着成形し、不織布を得た。

【0058】二酸化チタン（Degussa製：P-25、平均粒子径 21 nm ）を $20\text{ g}/\text{L}$ の濃度になるように2-プロパノール中に混入し、均一になるように激しく攪拌した。この懸濁液を浸漬槽に入れ、その後30分以内に上記不織布を浸漬し、二酸化チタンの微粒子を繊維の表面に付着させた。そして、常温エアーを吹き付けて多孔質層を定着させた。

【0059】PVAのペレットを水と混合し、これを昇温しながら攪拌してPVAを溶解させ、その後常温まで放冷して、均一な0.5重量%のPVA水溶液を得た。そして、上記の不織布をPVA水溶液中に浸漬し、常温エアーで乾燥させて、接着剤であるPVAを2重量%付着させた。

【0060】〔実施例2〕接着剤としてカルボキシメチルセルロースを使用する以外は実施例1と同様にして、

不織布を製造した。具体的には、カルボキシメチルセルロースを0.7重量%の濃度となるように温水に投入し、攪拌しながら均一に溶解させた。その後、常温まで放冷して、均一な接着剤の水溶液を得た。そして、この水溶液中に多孔質層を備えた不織布を浸漬し、常温エアーで乾燥させて、接着剤を2重量%付着させた。

【0061】[実施例3] 接着剤としてポリエチレンオキサイドを使用する以外は実施例1と同様にして、不織布を製造した。具体的には、ポリエチレンオキサイドを3重量%の濃度となるように温水に投入し、攪拌しながら均一に溶解させた。その後、常温まで放冷して、均一な接着剤の水溶液を得た。そして、この水溶液中に多孔質層を備えた不織布を浸漬し、常温エアーで乾燥させて、接着剤を2重量%付着させた。

【0062】[比較例1] 接着剤を使用しない以外は実施例1と同様にして、不織布を製造した。

【0063】[比較例2] 実施例1における多孔質層成形前の不織布を、二酸化チタン7重量%、PVA7重量%およびカルボキシメチルセルロース2重量%を含む懸濁水溶液中に浸漬し、常温エアーで乾燥させて、二酸化チタン微粒子を不織布に付着させた。この不織布は、二酸化チタン微粒子の付着率が5重量%、PVAとカルボキシメチルセルロースの混合接着剤の付着量が14重量%であった。この不織布は、特開平2-213047号公報の実施例のセパレータに対応するものである。

【0064】このようにして製造した不織布について、セパレータとしての性能を以下の方法により評価した。

【0065】(セパレータ評価：正極利用率の測定) 評価用の密閉型電池を以下の方法で製造した。導電材であるオキシ水酸化コバルトをコーティングした水酸化ニッケル粉末に、増粘剤を少量添加しペースト状にした。このペーストを発泡ニッケルに充填し乾燥させた後、5,000 kg/cm²でプレス成形し、正極とした。また、導電補助剤であるニッケルNi粉末を加えたミッシュメタル合金に、増粘剤を少量添加してペースト状にし、その後は正極の場合と同様にして負極を製造した。さらに、正極は幅30mm、長さ175mmに、負極は幅30mm、長さ225mmのサイズにカットし、これを試験用電極とした。

【0066】次に、この正負両電極およびセパレータを、正負極間にセパレータがくるように同心円状に巻き取り、サブCサイズの電池缶に投入した。その後、電解液として30重量%のKOH水溶液6gを、電極の詰ま

った電池缶内に添加した。負極は電池缶内側底面と、正極はNi端子を正極と電池蓋の間にスポット溶接することで導電を取り、正極-電池缶底部あるいは負極-電池蓋部が電氣的に接触するのを避けるためにテフロンシートで絶縁した。これに電池蓋および蓋と缶側面のショートを避けるためのプラスチックガasketを被せてかしめることにより、円筒型電池とした。この電池は、実際のアルカリ二次電池と同じ構造をしており、電極とセパレータとの接触具合など、正負極およびセパレータを同心円状に巻き取った円筒型電池にしか現れない特性を敏感に反映することが可能である。なお、負極容量は正極容量に対して約1.5倍とした。

【0067】この電池について定電流充放電装置を用いて充放電テストを行った。充電については、充電率0.25C(4時間で電池容量を満たすような電流値)で電池容量の120%まで充電した。放電については、放電率を1.0C(1時間で容量を放出するような電流値)で放電した。また放電容量は、電池電圧1.0Vで放電終了とした時の値を基準とした。ここで、充電率もしくは放電率とは、電池の容量を完全充電もしくは完全放電するのに必要な時間(h)の逆数であり、単位をCで表す。例えば、2時間で電池の持つすべての容量を放電する場合は、0.5Cである。

【0068】まず最初に、製造した円筒型電池について、充電率・放電率共に0.25Cの条件における充放電を10サイクル行った。その結果、正極の利用率は、ほぼ100%であり、評価可能な電池であることを確認した。そこで放電率を1.0Cに変更して、さらに充放電を継続し、500サイクルまでテストを行った。500サイクル後における正極の利用率を下記「表1」に示す。

【0069】なお、正極の利用率は以下のように算出される。電池の設計容量 e_1 は、電池内に存在する正極活物質の重量により決まる。電池の充放電試験を行うことによって測定された放電時の容量 e_2 を設計容量 e_1 で割った値の百分率が正極の利用率である。すなわち、正極利用率 $= (e_2 / e_1) \times 100$ である。この値が高いほど、より高性能な電池であることを示している。

【0070】実施例1～3および比較例1～2で製造した不織布の特性を下記「表1」に示す。

【0071】

【表1】

	目付 (g/m ²)	バレーナ 厚さ (μm)	多孔質層 付着率 (重量%)	接着剤 被覆率 (重量%)	比表面積 (m ² /g)	吸取り 保液率 (%)	多孔質層 脱落率 (%)	吸液高さ 維持率 (%)	電池特性 500 サイクル後の 正極利用率(%)
実施例1	55	150	5	2	1.4	46	1	100	84
実施例2	55	150	5	2	1.4	48	2	101	85
実施例3	55	150	5	2	1.4	45	7	98	83
比較例1	55	150	5	0	1.8	50	40	68	78
比較例2	50	150	5	14	0.5	32	1	98	75

【0072】これらの実施例および比較例の結果を詳細に検討することにより、以下のことが判る。実施例1～3は接着剤の種類を変えて塗布したものであり、比較例1は接着剤を使用しなかったものである。実施例1～3では、接着剤付着率が2重量%と少ないにも関わらず、多孔質層の脱落を抑制していることが判る。これは、PVA、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイドでつくられた膜は造膜性および伸縮性が高いためと考えられる。

【0073】実施例1～3と比較例1とを比較することにより、多孔質層が脱落するとKOH水溶液の吸液性が低下することが判る。これは多孔質層の脱落により、不織布の親水性が低下したためである。また、接着剤を使用しても、吸液保液率などの低下があまりないことが判る。一方で、接着剤を使用しない場合は、多孔質層の耐久性が低いことが判る。特に正極利用率の低下が大きく、これは電池を製造する際の電極巻き取り時にかかるテンションにより多孔質層の一部が脱落したためと考えられる。

【0074】実施例1～3と比較例2とを比較することにより、微粒子を高濃度の接着剤と一緒に不織布に塗布すると、比表面積が小さくなること、すなわち微粒子間の空隙が接着剤で塞がれることが判る。また、比較例2では500サイクル後の正極利用率が大きく低下しており、これは接着剤付着率が高いため分解溶出が起り、その分解生成物が電池反応に悪影響を及ぼしたためと考えられる。

【0075】

【発明の効果】請求項1に記載の発明の不織布によれば、多孔質層が接着剤で固定されているので、過酷な環

境下で使用されても長期間高い保液性を維持する不織布を提供することができる。

【0076】請求項2に記載の発明の不織布によれば、請求項1に記載の発明の効果に加えて、接着剤が水溶性であるので、接着剤の塗布が容易で、また多孔質層の剥離、脱落が効果的に防止される。

【0077】請求項3に記載の発明の不織布によれば、請求項1または2に記載の発明の効果に加えて、接着剤がPVA、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイドまたはケイ酸カリウムであるので、多孔質層の強度と耐久性をさらに効果的に向上させることができる。

【0078】請求項4に記載の発明の不織布によれば、請求項1～3の発明の効果に加えて、接着剤が0.1～1.0%付着するので、微粒子を過不足無く接着することができる。これにより、微粒子表面の多くが雰囲気と接触でき、多孔質層の強度向上と微粒子本来の親水性の維持という相反する効果が両立される。

【0079】請求項5に記載の発明の不織布の製造方法によれば、多孔質層を成形した後に接着剤を塗布するので、接着剤の付着率を容易かつ精度よく制御することができる。

【0080】請求項6に記載の発明のセパレータによれば、上記不織布をセパレータに使用するので、電解液保持性および耐久性が高いものを提供することができる。

【0081】請求項7に記載の発明のアルカリ二次電池によれば、上記セパレータを使用するので、寿命が長く、充放電特性が極めてよい電池を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4L031 AB34 BA09 DA00 DA08
 4L055 AF16 AF17 AF47 AH50 AJ01
 BE09 GA01 GA39
 5H021 BB12 CC00 CC02 EE04 EE05
 EE32